

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
13. OKTOBER 1939

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 682 393

KLASSE 12 q GRUPPE 32 01 ✓

I 49325 IVc/12q

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main*)
Verfahren zur Herstellung quaternärer Stickstoffverbindungen

Zusatz zum Patent 627 880

Patentiert im Deutschen Reiche vom 14. April 1933 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 4. März 1933

Patenterteilung bekanntgemacht am 28. September 1939

Durch das Patent 627 880 wird ein Verfahren zur Gewinnung technisch wertvoller Stickstoffverbindungen geschützt. Das Verfahren besteht darin, daß man nach an sich üblichen Arbeitsweisen solche aromatischen Verbindungen darstellt, die einerseits eine quaternäre Aminogruppe mittels eines aliphatischen Restes durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff an den aromatischen Kern gebunden enthalten, andererseits durch einen mittels Sauerstoffs, Schwefels oder Stickstoffs gebundenen, gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest substituiert sind. Die auf diese Weise erhältlichen Produkte zeigen neben einer guten Netzfähigkeit eine für quaternäre Stickstoffverbindungen dieser Art bisher nicht bekannte antiseptische Wirkung.

Bei der weiteren Bearbeitung wurde nun gefunden, daß diese nicht nur bei solchen Stickstoffverbindungen angetroffen wird, die die oben gekennzeichnete aromatische Gruppierung enthalten. Man kann vielmehr diese aromatische Gruppierung der Ammoniumverbindungen durch andere Gruppen ersetzen. Zu Verbindungen mit gleichartigen Eigenschaften gelangt man, wenn man nach an sich üblichen Arbeitsweisen solche quaternären Ammoniumbasen darstellt, die neben beliebi-

gen gesättigten aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffresten am Stickstoff mindestens einen höhermolekularen aliphatischen Ätherrest enthalten, dessen ätherartig gebundenes Sauerstoffatom vom quaternären Stickstoffatom durch mindestens 2 Kohlenstoffatome getrennt ist. Dabei kann der höhermolekulare aliphatische Ätherrest weitere Substituenten tragen und mehr als ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten. Für Zwecke der Textil-, Leder- und Papierindustrie hat man aus tertiären Aminen und Sauerstoffäthern schon quaternäre Verbindungen mit höhermolekularem aliphatischem Ätherrest dargestellt, dessen ätherartig gebundenes Sauerstoffatom vom quaternären Stickstoffatom nur durch 1 Kohlenstoffatom getrennt ist. Derartige Verbindungen sollen sich durch netzende, emulgierende, dispergierende und peptisierende Eigenschaften auszeichnen. Aus diesen bekannten Eigenschaften der vorbezeichneten bekannten quaternären Ammoniumverbindungen war nicht vorauszusehen, daß man durch die Darstellung der oben gekennzeichneten neuen Verbindungen wertvolle Mittel mit antiseptischer Wirkung erhalten würde.

Die Herstellung der neuen Verbindungen erfolgt z.B. in der Weise, daß man auf ge-

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Ludwig Taub in Hamburg und Dr. Friedrich Leuchs in Wuppertal-Elberfeld

sättigte primäre, sekundäre oder tertiäre Amine den Ester eines höhermolekularen aliphatischen Alkohols, der (von seiner veresterten Hydroxylgruppe gerechnet) über 5 mindestens 2 Kohlenstoffatome hinweg ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom gebunden enthält, zur Einwirkung bringt und die so erhältlichen Reaktionsprodukte nötigenfalls durch Einwirken von Estern gesättigt.

10 tigter Alkohole in den quaternären Zustand überführt. Besonders geeignete Ester der genannten Art sind die Ester der Halogenwasserstoff- und Benzolsulfonsäuren. Die Reaktion erfolgt im allgemeinen unter Erwärmen, erforderlichenfalls unter Zusatz eines Löse- oder Verdünnungsmittels. Der durch ätherartig gebundenen Sauerstoff unterbrochene höhermolekulare aliphatische Rest kann auch durch stufenweisen Aufbau in die 15 Amine eingeführt werden, indem man z. B. gesättigte Amine, die in einem aliphatischen Rest über mindestens 2 Kohlenstoffatome hinweg einen austauschfähigen Substituenten tragen, mit Alkoholen umsetzt. Solche austauschfähigen Substituenten sind in erster Linie Halogenatome. Andererseits kann man in gesättigten Aminen, die an einem aliphatischen Rest über mindestens 2 Kohlenstoffatome hinweg eine Hydroxylgruppe enthalten, diese Gruppe durch Einwirken von reaktionsfähigen Estern gesättigter höhermolekularer Alkohole durch entsprechende Alkylreste substituieren. In jedem Falle werden die anfallenden Reaktionsprodukte nötigenfalls durch Einwirken von Estern gesättigter Alkohole in die quaternären Ammoniumverbindungen übergeführt. Man kann dementsprechend auch von vornherein von solchen Aminen, die einen höhermolekularen, 20 wie oben angegeben, durch Sauerstoff unterbrochenen und gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest bereits enthalten, ausgehen und diese Produkte durch Einführung von gesättigten organischen Resten quaternär 25 machen.

Beispiel 1

278 Gewichtsteile γ -Dodecyloxy- β -oxy- α -chlorpropan (K_p , 168°) versetzt man mit 60 Gewichtsteilen Trimethylamin, das in der 30 fünfzehnen Menge Benzol gelöst ist. Nach mehrtagigem Stehen im verschlossenen Gefäß saugt man das entstandene γ -Dodecyloxy- β -oxypropyltrimethylammoniumchlorid ab und befreit es durch Waschen mit Benzol 35 von öligen Verunreinigungen. Man erhält das Salz als krümelig-kristallinische Masse von unscharfem Schmelzpunkt, die sich leicht in Wasser löst.

Zum entsprechenden Bromid gelangt man 40 z. B. durch Einwirken von Methylbromid auf γ -Dodecyloxy- β -oxypropyltrimethylamin, wie

es durch Umsetzen von γ -Dodecyloxy- β -oxy- α -chlorpropan mit Dimethylamin als farblose, im Vakuum unzersetzt destillierbare Base erhalten wird.

65

Beispiel 2

128 Gewichtsteile Cyclohexyläthylamin erwärmt man im Druckgefäß mit 278 Gewichtsteilen γ -Dodecyloxy- β -oxy- α -chlorpropan 70 6 Stunden auf 140°. Nach dem Erkalten löst man die zähflüssige Masse in Wasser, scheidet durch überschüssige Natronlauge das Cyclohexyläthyl- (γ -dodecyloxy- β -oxypropyl)-amin als gelbliches Öl ab, das man ohne weitere Reinigung mit der berechneten Menge Jodmethyl umsetzt. Man erhält so das Cyclohexyläthyl- (γ -dodecyloxy- β -oxypropyl)-methylammoniumjodid als eine gelblich-weiße krümelige Masse, die sich klar in Wasser 80 löst.

Beispiel 3

59 Gewichtsteile Trimethylamin erhitzt man mit 237 Gewichtsteilen n-Octyloxyäthylbromid 4 Stunden lang im verschlossenen Gefäß auf 100 bis 120°. Nach dem Erkalten erhält man das Trimethyl-n-octyloxyäthylammoniumbromid als zähen Sirup, der nach längerem Stehen kristallinisch erstarrt und sich in Wasser klar löst.

90

Das für die Darstellung erforderliche n-Octyloxyäthylbromid (K_p , 158 bis 160°) lässt sich durch Einwirken von Bromwasserstoff auf n-Octylmonoglycoläther gewinnen, den man aus n-Octylalkohol und Äthylenoxyd 95 erhält.

Beispiel 4

Zu einer Lösung von 233 Gewichtsteilen Diäthyldecyloxyäthylamin in 1000 Gewichtsteilen trockenem Benzol fügt man 142 Gewichtsteile Methyljodid und erwärmt im verschlossenen Gefäß mehrere Stunden auf 60 bis 80°. Nach dem Erkalten verdampft man das Benzol im Vakuum und erhält als Rückstand das Methyldiäthyldecyloxyäthylammoniumjodid in Form einer gelblich-braunen zähen Masse, die sich in Wasser löst. Die Masse erstarrt allmählich kristallin und kann aus Essigester umkristallisiert werden.

100

Das für die Reaktion benötigte Diäthyldecyloxyäthylamin lässt sich durch Umsetzung von Natriumdecylat mit Diäthylaminoäthylchlorid erhalten.

105

Beispiel 5

287 Gewichtsteile γ -Dodecyloxy- β -oxydimethylaminopropan erwärmt man mit 186 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäuremethylester 6 Stunden auf etwa 90°. Man erhält so das γ -Dodecyloxy- β -oxypropyltrimethylammoniumtoluolsulfonat als gelbliche Schmelze, die 120 sich in Wasser löst.

115

Beispiel 6

122 Gewichtsteile Natriumoctanolat suspendiert man in der gleichen Menge Toluol, fügt 5 107,5 Gewichtsteile Dimethylaminoäthylchlorid hinzu und erhitzt unter Röhren 8 Stunden auf 90 bis 100°. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, hebt die Toluolschicht ab, wäscht sie mehrmals mit Wasser, trocknet 10 über Natriumsulfat, versetzt das blanke Filtrat mit 95 Gewichtsteilen Methylbromid und erwärmt im Druckgefäß 4 Stunden auf 50 bis 60°. Hierzu entfernt man das Toluol unter verminderter Druck und erhält als 15 Rückstand das Trimethyl-n-octyloxyäthylammoniumbromid von den gleichen Eigenschaften, wie sie im Beispiel 3 angegeben sind.

Beispiel 7

An 315 Gewichtsteile γ -Dodecyloxy- β -oxy- α -diäthylaminopropan (K_{p_8} 207 bis 210°), gewonnen durch Erhitzen von γ -Dodecyloxy- β -oxy- α -chlorpropan und Diäthylamin im 25 Autoklaven, werden durch mehrstündigiges Erhitzen auf Wasserbadtemperatur 274 g Butylbromid angelagert. Das erhaltene γ -Dodecyloxy- β -oxypropyläthylbutylammoniumbromid stellt ein dickliches, hellbraunes Öl dar, 30 das sich in Wasser löst.

In gleicher Weise kann bei Anwendung von 123 g n-Propylbromid das γ -Dodecyloxy- β -oxypropyläthylpropylammoniumbromid, eine vaselinartige, etwas bräunlich gefärbte 35 Masse, gewonnen werden. Sie erstarrt allmählich kristallin.

Beispiel 8

111 g Dimethylaminoäthanolnatrium werden im Autoklaven 16 Stunden lang mit 250 g Dodecylbromid auf 180 bis 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser behandelt und das abgeschiedene Öl von der wässrigen Schicht getrennt. Bei der Destillation wird so das Dodecyloxyäthyl-dimethylamin ($K_{p_8,5}$ 138 bis 141°) gewonnen. 275 g dieses tertiären Amins werden mit 123 g Isopropylbromid quaternär gemacht. Das Dodecyloxyäthyl-dimethylisopropylammoniumbromid wird als kristallinische 50 Masse erhalten. Es löst sich klar und farblos in Wasser.

Beispiel 9

278,5 Gewichtsteile γ -Dodecyloxy- β -oxy- α -propylchlorid werden auf 90 bis 100° unter Druck mit 185 Gewichtsteilen Tributylamin

40 Stunden lang erhitzt. Das erhaltene γ -Dodecyloxy- β -oxypropyltributylammoniumchlorid ist in Wasser löslich. 60

PATENTANSPRÜCHE:

1. Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung quaternärer Stickstoffverbindungen gemäß Patent 627 880, dadurch gekennzeichnet, daß man quaternäre Ammoniumverbindungen, die neben beliebigen gesättigten aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffresten am Stickstoff mindestens einen höhernmolekularen aliphatischen Ätherrest enthalten, dessen ätherartig gebundenes Sauerstoffatom vom quaternären Stickstoffatom durch mindestens 2 Kohlenstoffatome getrennt ist, ausgehend von Aminen, die am Stickstoff durch mindestens einen der zuvor gekennzeichneten Reste substituiert sind, nach an sich üblichen Arbeitsweisen hergestellt. 70

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternären Ammoniumverbindungen hergestellt werden entweder aus gesättigten tertiären Aminen durch Einwirken von Estern höhernmolekularer aliphatischer Alkohole, die (von der veresterten Hydroxylgruppe gerechnet) über mindestens 2 Kohlenstoffatome hinweg ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom gebunden enthalten, oder aus 90 tertiären Aminen, die den zuvor gekennzeichneten höhernmolekularen aliphatischen Ätherrest am Stickstoff gebunden enthalten, durch Einwirken von Estern gesättigter Alkohole. 95

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den höhernmolekularen aliphatischen Ätherrest durch stufenweisen Aufbau erzeugt, indem man gesättigte 100 tertiäre Amine, die an einem aliphatischen Rest über mindestens 2 Kohlenstoffatome hinweg einen austauschfähigen Substituenten tragen, mit Alkoholen umsetzt oder in gesättigten tertiären Aminen, die 105 an einem aliphatischen Rest über mindestens 2 Kohlenstoffatome hinweg eine Hydroxylgruppe enthalten, diese Gruppe durch Einwirken von reaktionsfähigen Estern gesättigter Alkohole durch Alkylreste substituiert und die so erhaltenen tertiären Amine durch Einwirken von Estern gesättigter Alkohole in die quaternären Ammoniumverbindungen überführt. 110

